



JCSS

不確かさの見積もりに関するガイド

登録に係る区分: 濃度
校正手法の区分(呼称): 標準液(各種)
(第4版)

(JCG221S11-04)

2026年4月1日

独立行政法人製品評価技術基盤機構
適合性評価推進センター 認定センター

不確かさの見積もりに関するガイド(濃度:標準液)

1. 前書き

実用標準液の濃度の値付けにおける不確かさ要因として、以下のものが挙げられる。

①特定二次標準液の濃度の標準不確かさ(値付け直後)

※指定校正機関より供給される特定二次標準液の濃度の不確かさは、指定校正機関から発行される「JCSS 校正証明書」により与えられる。

②特定二次標準液の均質性の標準不確かさ

③特定二次標準液の保存安定性の標準不確かさ

④実用標準液の均質性の標準不確かさ

⑤実用標準液の保存安定性の標準不確かさ(必要な場合)

⑥実用標準液の繰返し測定 of 標準不確かさ

⑦実用標準液の不純物が値付けに与える標準不確かさ(必要な場合)

⑧参照標準液の調製(特定二次標準液を複数組み合わせる等)の不確かさ(必要な場合)

※必要な場合、対象元素の原子量の標準不確かさを考慮する。

実用標準液の pH 値の値付けにおける不確かさ要因に、以下の不確かさ要因が挙げられる。

①特定二次標準液の pH の標準不確かさ(値付け直後)

※指定校正機関より供給される特定二次標準液の pH の不確かさは、指定校正機関から発行される「JCSS 校正証明書」により与えられる。

②特定二次標準液の均質性の不確かさ

③特定二次標準液の保存安定性の不確かさ

④実用標準液の均質性の標準不確かさ

⑤実用標準液の保存安定性の標準不確かさ

⑥実用標準液の繰返し測定 of 不確かさ

⑦温度変動に係る不確かさ(必要な場合)

⑧測定値の許容差判定及び既定値を校正値に用いることにかかる不確かさ

標準物質(実用標準液)の値付けにおいては、ユーザーが実施する測定の信頼性を確保するために、適切な評価手法を確立することが求められる。このため、各種の不確かさの要因の中で有意なものを選択し、適切に不確かさを見積もることが重要である。

以下に、標準液の値付けにおける不確かさ見積りの 4 事例を紹介する。全ての事例は、十分大きな有効自由度が確保されており、信頼の水準約 95 %に相当する包含係数として $k = 2$ を採用できる場合の例である。本ガイドに示す 4 つの事例には、均質性、安定性、繰返し性にかかる不確かさ評価法の複数の例を、事例を跨いで記述している(記載されている数値はあくまでも計算の説明のためのものであり、典型的なものではない。)ことから、登録申請対象外の事例についても参照し、適切な評価方法を選択されたい。なお、JCSS 制度における値付けに伴う不確かさの見積り方法はこれらの事例に限られるものではない。今後、新規標準液を申請する場合や不確かさの再評価が必要な場合に、過去の測定データ(プールデータ)の活用が図れるようにしたい、等の方針から、本ガイドではあくまでも「事例」として示しており、他の合理的な手順も許容できる。

なお、本ガイドに記述されている手順を全調製ロットについて厳密に遵守し評価を行う必要はない。例えば、新規申請時又は値付け手順を大幅に変更した場合等に、代表的な標準液について当手順に従った評価により自身の値付け能力を確認しておき、それ以外の関連する標準液(同様の手順で調製・値付けを実施するものに限る)については簡便なチェック(例えば、少ない試料測定数で標準偏差が同等であることを確認する、など)を実施していく、という方法も許容できる。

以下に、合理的な不確かさ評価を行うための留意点を挙げる。

- 値付け、均質性及び安定性の不確かさを適切に評価するために、十分に高い精度の測定を心がけること。定期的に測定精度の確認を実施すること(範囲Rを用いる3シグマ法など)。
- 安定性試験(pH標準液以外)において、保存中の標準液の質量変化を測定することが望ましい(溶液の蒸発揮散による濃度変化を確認するため)。

2.1 引用規格

- ISO 17034 : General requirements for the competence of reference material producers
(JIS Q 17034 : 標準物質生産者の能力に関する一般要求事項)
- ISO 33405:2024 Reference materials – Approaches for characterization and assessment of homogeneity and stability
(対応JISは未発行、前身たるISO Guide 35:2017の対応JISはJIS Q 0035:2022 標準物質—均質性及び安定性評価と値付けのための手引)
- ISO/TS 21749:2005
(JIS Z 8404-2:2008 測定の不確かさ—第2部: 測定の不確かさの評価における繰返し測定及び枝分かれ実験の利用の指針)
- ISO/IEC Guide 98-3:2008 : 測定における不確かさの表現ガイド(GUM)

2.2 関連文書

- JCSS技術的要求事項適用指針 登録に係る区分:濃度 校正手法の区分(呼称):標準液(各種)(JGT221033)
- JCSS登録及び認定の一般要求事項(JCRP21)

3. 値付けの不確かさ見積り事例 1 (pH 標準液以外)

ここでは、実用標準液の値付けのために、特定二次標準液(申請事業者が調製、調製ロットを複数の瓶に小分けし、そのうち一部を特定二次標準液の値付けに用いる。)及び実用標準液について交互に 3 回ずつ測定し、一対一比較により 3 つの測定値を得、その平均値を校正値とする事例について述べる。

なお、繰返し測定の標準偏差として、過去に取得した 20 回の繰返し測定データ(プールデータ)から得られる実験標準偏差を用いている。

3-1 特定二次標準液の濃度の標準不確かさ(値付け直後): u_1

特定二次標準液の濃度の不確かさは、指定校正機関から提供される校正証明書に記載されている。相対拡張不確かさが 0.5 %、包含係数が 2 である場合、相対標準不確かさ u_1 は

$$u_1 = \frac{0.5}{2} = 0.25 (\%) \quad (\text{自由度 } \infty)$$

で与えられる。

3-2. 特定二次標準液の均質性の標準不確かさ: u_2

小分け充填された特定二次標準液の試料瓶を等間隔に 10 本抜き取り、1 本につき 2 回繰返し測定を実施し、以下の測定結果を得た。

瓶 No.	測定結果1 (mg/L)	測定結果2 (mg/L)
1	1003.81	1002.77
2	1005.26	1001.72
3	1003.83	1002.01
4	1005.45	1005.29
5	1001.44	1003.29
6	1002.43	1005.28
7	1001.69	1003.17
8	1000.04	1005.63
9	1001.35	1003.13
10	1003.02	1002.27

(全平均: 1003.14 mg/L)

得られた結果を基に、一元配置の分散分析を行う。ユニット(瓶)間平均平方を M_{between} 、ユニット(瓶)内平均平方を M_{within} 、反復測定回数を n とすると、ユニット間不均質性分散の推定値 s_{bb}^2 は JIS Q 0035 附属書 C.1 (C.1)式により以下のように与えられる。

$$s_{\text{bb}}^2 = \frac{M_{\text{between}} - M_{\text{within}}}{n}$$

分散分析結果を以下に示す。分散分析は、Excel の分析ツールにより行える。

(分散分析表)

変動要因	平方和	自由度	平均平方
ユニット間	15.86	9	1.76
ユニット内	32.83	10	3.28
合計	48.69	19	

この結果より、 $s_{\text{bb}}^2 = \frac{1.76 - 3.28}{2}$ が負の値となる。これは、ユニット内平均平方がユニット間平均平方より大きく、均質性による不確かさを評価するために十分小さい繰返し性が得られていないことによる。そこで、JIS Q 0035 附属書 C.2 に従ってユニット間不均質性による不確かさを算出することにした。まず、JIS Q 0035 附属書 C.2 (C.6)式を用いて、均質性試験の繰返し性の標準偏差がユニット間不均質性標準偏差に与える影響 u'_{bb} を以下のように求めた。

$$u'_{bb} = \sqrt{\frac{M_{\text{within}}}{n} \times \frac{2}{\nu_{M_{\text{within}}}}} = \sqrt{\frac{3.28}{2} \times \frac{2}{10}} = 0.856 \text{ (mg/L)}$$

(ここに、 M_{within} : ユニット内平均平方 (mg^2/L^2)、 n : 反復測定回数、 $\nu_{M_{\text{within}}}$: M_{within} の自由度 (= $(2-1) \times 10$)

次に、繰返し性の標準偏差 $s_r = \sqrt{M_{\text{within}}} = \sqrt{3.28} = 1.81 \text{ (mg/L)}$ を得た。

u'_{bb} 及び s_r の相対不確かさを、それぞれ u_{2a} および u_{2b} として、以下の値が得られた。

$$u_{2a} = \frac{0.856 \times 100}{1003.14} = 0.0853 \text{ (\%)} \text{ (自由度: } \infty \text{)}$$

$$u_{2b} = \frac{1.81 \times 100}{1003.14} = 0.180 \text{ (\%)} \text{ (自由度: } 10 \text{)}$$

※均質性評価のための測定の際は、生産ユニットの総数 N_{prod} の増加に伴い、試験ユニットの数を増やすことが望ましい。試料瓶数が少ない場合、合理的な結果が得られないおそれがある。例えば、500 本の候補標準物質を調製し、測定シリーズが 1 回の単純な均質性試験の場合、定量的特性が値付けされた物質の均質性試験に推奨されるユニットの最小数 N_{min} は、JIS Q 0035 7.4.1.1 (1)式より以下のように求められる。

$$N_{\text{min}} = \max(10, \sqrt[3]{N_{\text{prod}}}) = \max(10, \sqrt[3]{500})$$

N_{min} は 10 又は 500 の三乗根の大きい方となり、500 の三乗根である 7.9 は 10 より小さいため、均質性試験には 10 本必要である。

※簡便な方法(例えば5-4で使用されている方法)を用いることも可能である。

3-3 特定二次標準液の保存安定性の標準不確かさ: u_3

調製した特定二次標準液 3 ロット(調製濃度 1000.2 mg/L)について、調製直後及び 6 ヶ月後(特定二次標準液の値付け周期)の濃度を測定し、以下の測定結果を得た。

調製ロット	測定時期	測定結果(mg/L)	変化率(%)
1	調製直後	1009.6	0.030
	6ヶ月後	1009.9	
2	調製直後	995.8	0.080
	6ヶ月後	996.6	
3	調製直後	1004.8	0.19
	6ヶ月後	1006.7	

特定二次標準液の調製直後から値付け周期の間には最も大きい変化率である 0.19% 変動する可能性があると考え、保存安定性の標準不確かさは片側幅を 0.19% とする矩形分布を仮定して評価した。これにより、特定二次標準液の保存安定性の相対標準不確かさ u_3 として、以下の値が得られた。

$$u_3 = \frac{0.19}{\sqrt{3}} = 0.110 \text{ (\%)} \text{ (自由度: } \infty \text{)}$$

3-4 実用標準液の均質性の標準不確かさ: u_4

3-2と同様の手順で、調製された実用標準液ロットについて測定、データを採取し、分散分析を行った。得られた分散分析表を以下に示す。(全平均: 1005.2 mg/L)

(分散分析表)

変動要因	平方和	自由度	平均平方
瓶間	107.54	9	11.949
瓶内	84.27	10	8.427
合計	191.81	19	

分散分析表より、JIS Q 0035 附属書 C.1 (C.1)式を用いてユニット間不均質性標準偏差の推定値 s_{bb} を

以下の様に計算した。

$$s_{bb} = \sqrt{\frac{M_{\text{between}} - M_{\text{within}}}{n}} = \sqrt{\frac{11.949 - 8.427}{2}} = 1.33 \text{ (mg/L)}$$

(ここに、 M_{between} : ユニット間平均平方 (mg^2/L^2)、 M_{within} : ユニット内平均平方 (mg^2/L^2)、 n : 反復測定回数)

次に、均質性試験の繰返し性の標準偏差がユニット間不均質性標準偏差に与える影響 u'_{bb} を以下の様に計算した。

$$u'_{bb} = \sqrt{\frac{M_{\text{within}}}{n} \times \frac{2}{v_{M_{\text{within}}}}} = \sqrt{\frac{8.427}{2} \times \frac{2}{10}} = 1.37 \text{ (mg/L)}$$

s_{bb} と u'_{bb} を比較し、ここではより大きい u'_{bb} を用いることとした (JIS Q 0035 附属書 C.2 参照)。

また均質性試験の繰返し性の標準偏差は、 $s_r = \sqrt{8.427} = 2.90$ (mg/L) である。 u'_{bb} 及び s_r の相対不確かさを u_{4a} 及び u_{4b} として、以下の値が得られた。

$$u_{4a} = \frac{1.37 \times 100}{1005.2} = 0.136 \text{ (\%)} \text{ (自由度: } \infty \text{)}$$

$$u_{4b} = \frac{2.90 \times 100}{1005.2} = 0.288 \text{ (\%)} \text{ (自由度: } 10 \text{)}$$

※ $s_{bb} > u'_{bb}$ の場合は s_{bb} をユニット間均質性の不確かさとするが、自由度の評価が困難であり、合理的でない自由度の値が得られる場合が多い (GUM 附属書 H.5.2.6 参照)。有効自由度の評価に影響する場合は、 u_4 を 5-4 の方法を用いて評価することもできる。

3-5 実用標準液の保存安定性の標準不確かさ: u_5

3-3と同様の手順で、調製した実用標準液 3 ロットについて、調製直後及び実用標準液の有効期限経過後の濃度を測定、評価し、以下の安定性の相対標準不確かさ u_5 を得た。

$$u_5 = \frac{0.14}{\sqrt{3}} = 0.0808 \text{ (\%)} \text{ (自由度: } \infty \text{)}$$

3-6 実用標準液の繰返し測定の不確かさ: u_6

プールデータ(データ数: 20)の相対標準偏差は 0.35 %であった。3 回測定の平均を校正値とすることから、繰返し測定の相対標準不確かさ u_6 を以下の様に計算した。

$$u_6 = \frac{0.35}{\sqrt{3}} = 0.202 \text{ (\%)} \text{ (自由度: } 19 \text{)}$$

3-7 実用標準液の不純物が値付けに与える不確かさ: u_7

必要であれば考慮するが、ここでは考慮しない。

3-8 各要因の不確かさの合成: u_c

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_{2a}^2 + u_{2b}^2 + u_3^2 + u_{4a}^2 + u_{4b}^2 + u_5^2 + u_6^2} \\ = \sqrt{0.25^2 + 0.0853^2 + 0.180^2 + 0.110^2 + 0.136^2 + 0.288^2 + 0.0808^2 + 0.202^2} = 0.513 \text{ (\%)}$$

3-9 有効自由度の算出: ν_{eff}

Welch-Satterthwaite の式により、有効自由度を算出する。(F_i : 各標準不確かさの自由度)

$$\nu_{\text{eff}} = \frac{u_c^4}{\frac{u_1^4}{F_1} + \frac{u_{2a}^4}{F_{2a}} + \frac{u_{2b}^4}{F_{2b}} + \frac{u_3^4}{F_3} + \frac{u_{4a}^4}{F_{4a}} + \frac{u_{4b}^4}{F_{4b}} + \frac{u_5^4}{F_5} + \frac{u_6^4}{F_6}} = \frac{0.513^4}{\frac{0.25^4}{\infty} + \frac{0.0853^4}{\infty} + \frac{0.180^4}{10} + \frac{0.110^4}{\infty} + \frac{0.136^4}{\infty} + \frac{0.288^4}{10} + \frac{0.0808^4}{\infty} + \frac{0.202^4}{19}} \\ = 87$$

3-10 拡張不確かさの算出: U

3-8で得られた合成標準不確かさと包含係数(k)を用いて、以下の式により拡張不確かさを算出する。

$$U = k \times u_c$$

有効自由度が 10 以上の場合は、包含係数 $k=2$ が採用できる。ただし、有効自由度 10 未満の場合は、有効自由度に対する包含係数を用いる。3-9で得られた有効自由度は 87 なので、包含係数 $k=2$ が採用できる。よって、相対拡張不確かさ U は、

$U = 0.513 \times 2 = 1.1$ (%) (信頼の水準約 95 %)と算出される。

4. 値付けの不確かさ見積り事例 2(pH 標準液以外)

ここでは、実用標準液の値付けのために、特定二次標準液(申請事業者が調製、調製ロットを複数の瓶に小分けし、そのうちの一部を特定二次標準液の値付けに用いる。)及び実用標準液について交互に3回ずつ測定し、一対一比較により3つの測定値を得、その平均値を校正値とする事例について述べる。なお、繰返し測定の標準偏差として、過去に取得した 20 回の繰返し測定データ(プールデータ)から得られる実験標準偏差を用いている。

4-1 特定二次標準液の濃度の標準不確かさ(値付け直後): u_1

特定二次標準液の濃度の不確かさは、指定校正機関から提供される校正証明書に記載されている。相対拡張不確かさが 0.5 %、包含係数が 2 である場合、相対標準不確かさ u_1 は

$$u_1 = \frac{0.5}{2} = 0.25 (\%) \quad (\text{自由度 } \infty)$$

で与えられる。

4-2 特定二次標準液の均質性の標準不確かさ: u_2

小分け充填された特定二次標準液の試料瓶を小分け順で等間隔に 10 本抜き取り、1 本につき 2 回の繰返し測定を実施し、以下の測定結果を得た。

瓶 No.	測定結果 1 (mg/L)	測定結果 2 (mg/L)
1	1001.9	1002.0
2	1003.1	998.7
3	1002.7	994.2
4	1005.3	1000.8
5	994.9	1000.8
6	1003.1	1004.7
7	1001.4	1004.4
8	994.6	1001.7
9	1001.0	995.6
10	1000.6	1002.0

(全平均 1000.7 mg/L)

得られた結果を基に、一元配置の分散分析を行った。分散分析結果を以下に示す。

(分散分析表)

変動要因	平方和	自由度	平均平方
ユニット間	96.01	9	10.67
ユニット内	119.89	10	11.99
合計	215.90	19	

JIS Q 0035 に従って、 s_{bb} 及び u'_{bb} を以下のように求めた。

$$s_{bb} = 0 \text{ (mg/L)}$$

$$u'_{bb} = 0.15 \text{ (mg/L)}$$

次に、繰返し性の標準偏差 $s_r = \sqrt{M_{\text{within}}} = \sqrt{11.99} = 3.47 \text{ (mg/L)}$ を得た。

ここで、 u'_{bb} と s_r との関係を考える。 u'_{bb} は s_r を用いて、以下のように表すことができる。

$$\begin{aligned} u'_{bb} &= \sqrt{\frac{M_{\text{within}}}{n}} \times \sqrt{\frac{2}{v_{M_{\text{within}}}}} \\ &= \sqrt{M_{\text{within}}} \times \sqrt{\frac{1}{n} \times \frac{2}{v_{M_{\text{within}}}}} \\ &= s_r \times \sqrt{\frac{1}{n} \times \frac{2}{v_{M_{\text{within}}}}} \end{aligned}$$

通常、 $n \geq 2$ 及び $v_{M_{\text{within}}} \geq 1$ であることから、 $u'_{bb} < s_r$ である。 u'_{bb} は、十分小さい繰返し性が得られていないことにより見積もられるユニット間不均質性による不確かさであり、今回は s_{bb} よりも大きい³が、 s_r を不確かさ要因として考慮することから、均質性の不確かさとして s_{bb} を用いることとした。特定二次標準液の均質性の不確かさ及び均質性試験の繰返し性の不確かさをそれぞれ u_{2a} 及び u_{2b} として、以下の値が得られた。

$$u_{2a} = 0 (\%) \quad (\text{自由度: } \infty)$$

$$u_{2b} = \frac{3.47 \times 100}{1000.7} = 0.35 (\%) \quad (\text{自由度: } 10)$$

4-3 特定二次標準液の保存安定性の標準不確かさ: u_3

調製した特定二次標準液 3 ロットについて、調製直後及び 12 ヶ月後(特定二次標準液の値付け周期)の濃度を測定した。調製濃度に対する相対値として、以下の結果を得た。

調製ロット	測定時期	濃度(相対値)(%)	変化率(%)
1	調製直後	100.00	0.19
	12ヶ月後	100.19	
2	調製直後	100.01	-0.14
	12ヶ月後	99.87	
3	調製直後	100.19	-0.26
	12ヶ月後	99.92	

特定二次標準液の調製直後から値付け周期の間には、最も大きい変化率である 0.26 %濃度の変動する可能性があると考え、保存安定性の標準不確かさは片側幅を 0.26 %とする矩形分布を仮定して評価した。これにより、特定二次標準液の保存安定性の相対標準不確かさ u_3 として、以下の値が得られた。

$$u_3 = \frac{0.26}{\sqrt{3}} = 0.15 (\%) \quad (\text{自由度: } \infty)$$

4-4 実用標準液の均質性の標準不確かさ: u_4

4-2と同様の手順で、調製された実用標準液ロットについて測定、データを取得し、分散分析を行った。得られた分散分析表を以下に示す。(全平均: 999.4 mg/L)

(分散分析表)

変動要因	平方和	自由度	平均平方
瓶間	132.67	9	14.74
瓶内	164.41	10	16.44
合計	297.08	19	

分散分析表より、 s_{bb} 及び s_r として、以下の値が得られた。

$$s_{bb} = 0 \text{ (mg/L)}$$

$$s_r = 4.05 \text{ (mg/L)}$$

实用標準液の均質性の不確かさ及び均質性試験の繰返し性の不確かさをそれぞれ u_{4a} 及び u_{4b} として、以下の値が得られた。

$$u_{4a} = 0 \text{ (\%)} \text{ (自由度: } \infty \text{)}$$

$$u_{4b} = \frac{4.05 \times 100}{999.4} = 0.41 \text{ (\%)} \text{ (自由度: 10)}$$

4-5 实用標準液の保存安定性の標準不確かさ: u_5

4-3と同様の手順で、調製した实用標準液 3 ロットについて、調製直後及び实用標準液の有効期限経過後の濃度を測定、評価し、以下の保存安定性の相対標準不確かさ u_5 を得た。

$$u_5 = \frac{0.36}{\sqrt{3}} = 0.21 \text{ (\%)} \text{ (自由度: } \infty \text{)}$$

4-6 实用標準液の繰返し測定の不確かさ: u_6

プールデータ(データ数: 20)の相対標準偏差は 0.40 %であった。3 回測定の平均を校正値とすることから、繰返し測定の不確かさ u_6 を得た。

$$u_6 = \frac{0.40}{\sqrt{3}} = 0.23 \text{ (\%)} \text{ (自由度: 19)}$$

4-7 实用標準液の不純物が値付けに与える不確かさ: u_7

必要であれば考慮するが、ここでは考慮しない。

4-8 各要因の不確かさの合成: u_c

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_{2a}^2 + u_{2b}^2 + u_3^2 + u_{4a}^2 + u_{4b}^2 + u_5^2 + u_6^2}$$

$$= \sqrt{0.25^2 + 0^2 + 0.35^2 + 0.15^2 + 0^2 + 0.41^2 + 0.21^2 + 0.23^2} = 0.69 \text{ (\%)}$$

4-9 有効自由度の算出: ν_{eff}

評価された各要因の標準不確かさの自由度が全て 10 以上であったことから、有効自由度が 10 以上であることは明らかである。そのため、有効自由度の計算は行わなかった。

4-10 拡張不確かさの算出: U

4-8で得られた合成標準不確かさと包含係数(k)を用いて、以下の式により拡張不確かさを算出する。

$$U = k \times u_c$$

4-9で有効自由度が 10 以上であることを示したため、包含係数 $k=2$ を採用する。よって、相対拡張不確かさ U は、

$$U = 0.69 \times 2 = 1.4 \text{ (\%)} \text{ (信頼の水準約 95 \%)}$$

と算出される。

5. 値付けの不確かさ見積り事例 3(pH 標準液以外)

ここでは、実用標準液の値付けのために、特定二次標準液(指定校正機関より供給)と実用標準液を交互に3回ずつ測定し、一対一比較により3つの測定値を得、その平均値を校正値とする事例について述べる。

5-1 特定二次標準液の濃度の標準不確かさ(値付け直後): u_1

特定二次標準液の濃度の不確かさは、指定校正機関から提供される校正証明書に記載されている。相対拡張不確かさが0.5%、包含係数が2である場合、相対標準不確かさ u_1 は

$$u_1 = \frac{0.5}{2} = 0.25 (\%) \quad (\text{自由度 } \infty)$$

で与えられる。

5-2 特定二次標準液の均質性の標準不確かさ: u_2

特定二次標準液が指定校正機関により調製、供給される場合には、その均質性の不確かさは指定校正機関から提供される濃度の不確かさに含まれている。

従って、ここでは u_2 は考慮しない。

5-3 特定二次標準液の保存安定性の標準不確かさ: u_3

保存安定性に関するデータが指定校正機関より提供される場合には、それをを用いてもよい。

指定校正機関より得られた特定二次標準液の保存安定性データより、保存安定性の相対標準不確かさ u_3 は

$$u_3 = 0.05(\%) \quad (\text{自由度 } \infty)$$

で与えられた。

5-4 実用標準液の均質性の標準不確かさ: u_4

小分け充填された試料瓶を等間隔に10本抜き取り、試料瓶ごとに2回測定を実施し、以下の測定結果を得た。

瓶 No.	測定結果1 (mg/L)	測定結果2 (mg/L)	平均値 (mg/L)	不偏分散 (mg ² /L ²)
1	1041.83	1044.82	1043.33	4.47
2	1042.84	1039.62	1041.23	5.18
3	1042.94	1038.28	1040.61	10.86
4	1044.42	1041.92	1043.17	3.13
5	1049.75	1043.70	1046.73	18.30
6	1051.01	1045.82	1048.42	13.47
7	1048.18	1042.22	1045.20	17.76
8	1037.62	1042.85	1040.24	13.68
9	1049.96	1052.38	1051.17	2.93
10	1049.29	1043.75	1046.52	15.35
全平均			1044.66	
平均値の標準偏差			3.59	
不偏分散の和				105.12

各瓶の測定値(2データ)の平均値について求めた標準偏差(3.59 mg/L)を均質性の不確かさとし、以下の均質性の相対不確かさ u_4 を得た。

$$u_4 = \frac{3.59 \times 100}{1044.66} = 0.344 (\%) \quad (\text{自由度: } 9)$$

※分散分析を用いることも可能である。当方法は分散分析法に比べ簡便であるが、併行精度の誤差項を含んでいる。同データを分散分析により評価すると $u_4 = s_{bb}(\text{相対値}) = 0.26 \%$ となる。

5-5 実用標準液の保存安定性の標準不確かさ: u_5

3-3と同様の手順で、調製された実用標準液 3 ロットを用いて安定性の評価を行い、以下の安定性の相対標準不確かさ u_5 を得た。

$$u_5 = 0.232 \text{ (\%)} \text{ (自由度: } \infty \text{)}$$

5-6 実用標準液の繰返し測定 of 標準不確かさ: u_6

5-4において得られたデータを用いる。各瓶の 2 回測定データから得られる不偏分散の和(105.12)から、以下の式により繰返し測定 of 相対不確かさ u_6 を得た。(ここではユニット間の不均質性を考慮し、全測定データの標準偏差を用いていない。)

$$u_6 = \sqrt{\frac{V_{\text{sum}}}{n'}} \times \frac{100}{\bar{c} \times \sqrt{n}} = \sqrt{\frac{105.12}{10}} \times \frac{100}{1044.66 \times 1.414} = 0.219 \text{ (\%)} \text{ (自由度: } 10 \text{)}$$

(ここに、 V_{sum} : 不偏分散の和、 n' : 測定瓶数、 \bar{c} : 全平均、 n : 値付け測定における各瓶の測定繰返し数)

5-7 実用標準液中の不純物が値付けに与える不確かさ: u_7

必要であれば考慮するが、ここでは考慮しない。

5-8 各要因の不確かさの合成: u_c

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_3^2 + u_4^2 + u_5^2 + u_6^2} \\ = \sqrt{0.25^2 + 0.05^2 + 0.344^2 + 0.232^2 + 0.219^2} = 0.534 \text{ (\%)}$$

5-9 有効自由度の算出: ν_{eff}

Welch-Satterthwaite の式により、有効自由度を算出する。

$$\nu_{\text{eff}} = \frac{u_c^4}{\frac{u_1^4}{F_1} + \frac{u_3^4}{F_3} + \frac{u_4^4}{F_4} + \frac{u_5^4}{F_5} + \frac{u_6^4}{F_6}} = \frac{0.519^4}{\frac{0.25^4}{\infty} + \frac{0.05^4}{\infty} + \frac{0.344^4}{9} + \frac{0.232^4}{\infty} + \frac{0.219^4}{10}} = 45$$

5-10 拡張不確かさの算出: U

有効自由度が 45 なので、包含係数 $k=2$ が採用できる。よって、相対拡張不確かさ U は、 $U = 0.534 \times 2 = 1.1 \text{ (\%)}$ (信頼の水準約 95%) と算出される。

6. 値付けの不確かさ見積り事例 4(pH 標準液、中性りん酸塩)

ここでは、実用標準液の値付けのために、特定二次標準液(申請事業者が調製、調製ロットを複数の瓶に小分けし、そのうち一部を特定二次標準液の値付けに用いる)と実用標準液を交互に 3 回ずつ測定し、一対一比較により 3 つの測定値を得、その平均値を校正値とする事例について述べる。なお、繰返し測定の標準偏差として、過去に取得した 20 回の繰返し測定データ(プールデータ)から得られる実験標準偏差を用いている。

6-1 特定二次標準液の pH の標準不確かさ(値付け直後): u_1

特定二次標準液の pH 値の不確かさは、指定校正機関から提供される校正証明書に記載されている。拡張不確かさが 0.004、包含係数が 2 である場合、標準不確かさ u_1 は

$$u_1 = \frac{0.004}{2} = 0.002 \quad (\text{自由度: } \infty)$$

で与えられる。

6-2 特定二次標準液の均質性の不確かさ: u_2

3-2と同様の手順で、調製された特定二次標準液ロットについて均質性の評価を行った結果、 s_{bb}^2 が負の値となったため、 u'_{bb} と s_r としてそれぞれ 0.00042 および 0.00086 を得た。これらをそれぞれ

$$u_{2a} = u'_{bb} = 0.00042 \quad (\text{自由度: } \infty)$$

$$u_{2b} = s_r = 0.00086 \quad (\text{自由度: } 10)$$

とした。

6-3 特定二次標準液の保存安定性の不確かさ: u_3

3-3と同様の手順で、調製された特定二次標準液 3 ロットを用いて安定性の評価を行い、安定性の不確かさ u_3 を得た。

$$u_3 = 0.0012 \quad (\text{自由度: } \infty)$$

6-4 実用標準液の均質性の標準不確かさ: u_4

3-2と同様の手順で、調製された実用標準液ロットについて均質性の評価を行った結果、 s_{bb}^2 が負の値となったため、 u'_{bb} と s_r としてそれぞれ 0.00036 および 0.00071 を得た。これを

$$u_{4a} = u'_{bb} = 0.00036 \quad (\text{自由度: } \infty)$$

$$u_{4b} = s_r = 0.00071 \quad (\text{自由度: } 10)$$

とした。

6-5 実用標準液の保存安定性の標準不確かさ: u_5

3-5と同様の手順で、調製された実用標準液 3 ロットを用いて安定性の評価を行い、安定性の不確かさ u_5 を得た。

$$u_5 = 0.0012 \quad (\text{自由度: } \infty)$$

6-6 実用標準液の繰返し測定の不確かさ: u_6

プールデータ(データ数: 20)の実験標準偏差は 0.0009 であった。3 測定値の平均を校正値とすることから、繰返し測定の不確かさ u_6 として、以下の値が得られた。

$$u_6 = \frac{0.0009}{\sqrt{3}} = 0.00052 \quad (\text{自由度: } 19)$$

6-7 温度変動に係る不確かさ: u_7

必要な場合考慮するが、ここでは考慮しない。

6-8 測定値の許容差判定及び既定値を校正値に用いることに係る不確かさ: u_8

実用標準液の pH 校正値として既定値を使用する場合、測定値が既定値の許容差範囲内であることを確認する必要がある。測定値が許容差範囲内にあるかどうかの基準として、pH 標準液の種類に応じた既定値以外の値(判定値)を使用する場合、とりうる測定値と既定値との差の最大値を片側幅とする矩形分布から許容差判定の標準不確かさを評価する。

測定値と判定値(6.865)との差が ± 0.005 以内であれば、実用標準液の pH 校正値を既定値(6.86)とする場合、測定値が 6.860 から 6.870 の範囲であれば既定値を使用できる。しかしながら、既定値からの差は測定値が 6.870 の場合に最大となるため、この差の最大値を片側幅とする矩形分布として、許容差判定の標準不確かさ u_8 を評価する。

$$u_8 = \frac{|(6.865+0.005)-6.86|}{\sqrt{3}} = 0.0058 \quad (\text{自由度: } \infty)$$

※特定二次標準液との一対一比較により測定値を得る(特定二次→実用→特定二次→実用→特定二次→…の順に測定)方法の他に、特定二次標準液により pH メータを校正した後に複数の実用標準液を測定し、最後に確認の目的で特定二次標準液を測定するバッチを組む方法もある。その場合は、実用標準液に加え最後の特定二次標準液の測定値も一定の許容差に入ることを合わせて確認する必要がある。その場合、 u_8 の片側幅を2倍とした矩形分布として、許容差判定の標準不確かさを評価する。

6-9 標準不確かさの合成: u_c

$$\begin{aligned} u_c &= \sqrt{u_1^2 + u_{2a}^2 + u_{2b}^2 + u_3^2 + u_{4a}^2 + u_{4b}^2 + u_5^2 + u_6^2 + u_8^2} \\ &= \sqrt{0.002^2 + 0.00042^2 + 0.00086^2 + 0.0012^2 + 0.00036^2 + 0.00071^2 + 0.0012^2 + 0.00052^2 + 0.0058^2} \\ &= 0.00651 \end{aligned}$$

6-10 有効自由度の算出: ν_{eff}

Welch-Satterthwaite の式により、有効自由度を算出する。

$$\begin{aligned} \nu_{\text{eff}} &= \frac{u_c^4}{\frac{u_1^4}{F_1} + \frac{u_{2a}^4}{F_{2a}} + \frac{u_{2b}^4}{F_{2b}} + \frac{u_3^4}{F_3} + \frac{u_{4a}^4}{F_{4a}} + \frac{u_{4b}^4}{F_{4b}} + \frac{u_5^4}{F_5} + \frac{u_6^4}{F_6} + \frac{u_8^4}{F_8}} \\ &= \frac{0.00651^4}{\frac{0.002^4}{\infty} + \frac{0.00042^4}{\infty} + \frac{0.00086^4}{10} + \frac{0.0012^4}{\infty} + \frac{0.00036^4}{\infty} + \frac{0.00071^4}{10} + \frac{0.0012^4}{\infty} + \frac{0.00052^4}{19} + \frac{0.0058^4}{\infty}} \\ &= 21391 \end{aligned}$$

6-11 拡張不確かさの算出: U

有効自由度が 21391 なので、包含係数 $k=2$ が採用できる。よって、拡張不確かさ U は、 $U = 0.00651 \times 2 = 0.013$ (信頼の水準約 95%) と算出される。

今回の改正のポイントについて

- 組織改編に伴う名称の変更
- 4. 値付けの不確かさ見積り事例 2(pH 標準液以外)の事例追加及び項番の入れ替え
- その他字句修正

なお、本文中、主な改正箇所には下線を引いてあります。